



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

INVENTOR: Osamu NOZAWA  
SERIAL NO.: 09/998,422  
CONFIRMATION NO.: 5963  
TITLE: LITHOGRAPHY MASK BLANK AND METHOD OF  
MANUFACTURING THE SAME  
FILED: December 3, 2001  
OUR REF.: Q67546  
TELEPHONE: (202) 293-7060  
SHEET 2 OF 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年10月26日

出願番号

Application Number:

特願2001-329132

出願人

Applicant(s):

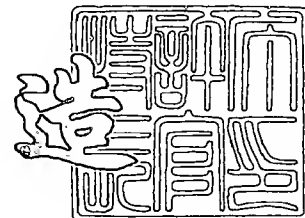
ホーヤ株式会社

RECEIVED  
MAR 06 2002  
TC 1700

2001年11月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3105215

【書類名】 特許願

【整理番号】 P01HYE028

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 1/08  
H01L 21/027

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

【氏名】 野澤 順

【特許出願人】

【識別番号】 000113263

【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号

【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

【代表者】 鈴木 洋

【代理人】

【識別番号】 100103676

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤村 康夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-367844

【出願日】 平成12年12月 1日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 056018

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9500007

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リソグラフィーマスクブランク及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上にマスクパターンを形成するための膜を少なくとも有するリソグラフィーマスクブランクの製造方法において、

前記方法は、少なくとも 1 層のレーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜を形成する工程と、この光吸収膜を形成した透明基板に前記光吸収膜が吸収を有する波長のレーザ光を照射して前記光吸収膜を加熱することにより、前記光吸収膜の内部応力を低減する工程を少なくとも含むことを特徴とするリソグラフィーマスクブランクの製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のリソグラフィーマスクブランクが、透明基板上に所定強度の露光光を減衰させる光半透過膜を少なくとも 1 層有する位相シフト膜を形成したものであり、前記光吸収膜が前記光半透過膜であることを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 に記載のリソグラフィーマスクブランクが、透明基板上に少なくとも 1 層の遮光膜を形成したものであり、前記光吸収膜が前記遮光膜であることを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 4】 光吸収膜を形成した透明基板の平坦度が 0.5 ミクロン以下となるようにレーザ光を照射することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法を用いて製造されたことを特徴とするマスクブランク。

【請求項 6】 請求項 5 記載のマスクブランクを用いて製造されたことを特徴とするマスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置等の製造におけるリソグラフィ工程で用いられるフォトマスク等のリソグラフィーマスクを製造するためのマスクブランク等に関し、

特に KrF エキシマレーザ、ArF エキシマレーザ、及び F<sub>2</sub> エキシマレーザに特に適したマスクブランク及びその製造方法等に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

半導体回路等の微細化にともない、リソグラフィーに用いる露光光源の短波長化、露光装置のレンズの高 NA 化が進んでいるが、露光装置のレンズの高 NA 化と焦点深度の確保は相反する関係にある。

焦点深度を確保するため、フォトマスクに要求される平坦度はますます厳しくなっており、近年においては 0.3 から 0.5 μm 以下が要求されている。

フォトマスクの平坦度は透明基板の曲げ強度や成膜前の基板の平坦度と回路パターン等を形成する膜の内部応力に依存しており、これらのうちで特に回路パターンを形成する膜の内部応力が大きな問題となってきた。

#### 【0003】

平坦度は、露光に使用する面の平均面に対する最高点と最低点の差で定義され、光学干渉計を用いて基板の形状を測定することにより求められる。ここで、内部応力の大きさは下記数式 (1) で表すことができる。

$$E b^2 / [6 (\nu - 1) r d] \quad (1)$$

数式 (1) において E は基板のヤング率、b は基板の厚さ、ν は基板のポアソン比、r は基板の曲率半径の変化分、d は薄膜の厚さである。

#### 【0004】

フォトマスクに要求される平坦度を満たすために、回路パターンを形成する膜における内部応力の大きさは、たとえば一辺の長さが 6 インチの正方形であり、厚みが 0.25 インチである合成石英基板を用い、回路パターンを形成する膜の厚みが 70 nm の場合には、 $5 \times 10^8$  パスカル以下が適当である。

回路パターンを形成する膜の内部応力は、フォトマスクを作製するための膜付き基板であるフォトマスクブランクの製造段階で発生しており、フォトマスクの平坦度を良好にするためには、フォトマスクブランクの平坦度を良好にする必要がある。

#### 【0005】

回路パターンを形成する膜の応力は、成膜段階で調整する方法と、成膜後に調整する方法がある。

膜の応力を成膜段階で調整する方法では、光学特性や薬液耐性等のフォトマスクブランクに必要な性能確保と応力の調整を両立させることが課題であり、特に内部応力が圧縮応力である場合には成膜条件による応力の調整が困難である場合が多い。

回路パターンを形成する膜の圧縮応力を低減する方法として、先に出願人は成膜後の熱処理を利用したマスクブランクの製造方法を出願している（特願 2 0 0 0 - 2 7 7 2 1 5 号）。

従来の熱処理方法としては、先に出願した熱処理炉を用いる方法の他、クリーンオープンを用いる方法、ホットプレートを用いる方法、ランプヒーターを用いる方法等が考えられる。

また、ハーフトーン型位相シフトマスクの半透明膜の成膜後に水銀ランプ等の光源を用いて光照射、加熱、又は酸化を行って半透明膜に露光光の照射に伴う半透明膜の物性変動を防止するための安定化層を形成するというものが特開平 7 - 1 9 4 4 5 7 に開示されている。さらに、ハーフトーン型位相シフトマスクの半透明膜の成膜後に真空中、希ガス中又は反応性雰囲気中にて光、熱、電磁波、粒子線を照射する（光照射等の光源としては、重水素ランプ、Xe ランプ、エキシマレーザ光源を単独若しくはそれらの組合せを用いる）ことによって、半透明膜の安定化を行う先行技術が特開平 8 - 2 2 0 7 3 1 に開示されている。

#### 【0 0 0 6】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の熱処理方法を用いてパターンを形成する膜の内部応力を低減するには、回路パターンを形成する膜が形成された透明基板を 4 0 0 ℃ 以上の高温にする必要があるため、加熱、冷却時間が長くなり、生産性が悪化するという問題があった。

また、熱処理装置を用いた加熱には温度的に限界があり、内部応力の低減効果も要求されるフォトマスクの平坦度に対して不十分であった。

また、上述のような安定化処理のための光照射では、膜の温度が十分に上から

ないため、内部応力低減効果が十分に得られない。

【0007】

本発明は上述した背景の下になされたものでり、応力改善に要する時間が格段に短く、かつ、内部応力の低減効果が大きいマスクブランクの製造方法等の提供を第一の目的とする。

特に、従来の熱処理方法では膜の内部応力が低減しにくい膜について、膜の内部応力を改善することができ、しかも従来の熱処理と比較して、膜の内部応力の改善量が非常に大きいマスクブランクの製造方法等の提供を目的とする。

さらに、薄膜の内部応力の低減を図るとともに、薄膜の光学特性の向上を図ることができるマスクブランクの製造方法等の提供を目的とする。

また、マスクブランク又はマスクの平坦度が0.5ミクロン以下であるマスクブランク又はマスクの提供を第二の目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は以下の構成を有する。

(構成1) 透明基板上にマスクパターンを形成するための膜を少なくとも有するリソグラフィーマスクブランクの製造方法において、

前記方法は、少なくとも1層のレーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜を形成する工程と、この光吸収膜を形成した透明基板に前記光吸収膜が吸収を有する波長のレーザ光を照射して前記光吸収膜を加熱することにより、前記光吸収膜の内部応力を低減する工程を少なくとも含むことを特徴とするリソグラフィーマスクブランクの製造方法。

【0009】

(構成2) 構成1に記載のリソグラフィーマスクブランクが、透明基板上に所定強度の露光光を減衰させる光半透過膜を少なくとも1層有する位相シフト膜を形成したものであり、前記光吸収膜が前記光半透過膜であることを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法。

【0010】

(構成3) 構成1に記載のリソグラフィーマスクブランクが、透明基板上に少

なくとも1層の遮光膜を形成したものであり、前記光吸収膜が前記遮光膜であることを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

【0011】

(構成4) 光吸収膜を形成した透明基板の平坦度が0.5ミクロン以下となるようにレーザ光を照射することを特徴とする構成1～3のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

【0012】

(構成5) 構成1～4のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法を用いて製造されたことを特徴とするマスクブランク。

【0013】

(構成6) 構成5記載のマスクブランクを用いて製造されたことを特徴とするマスク。

【0014】

【作用】

上記目的を達成するために、本発明においては、光吸収膜形成後の透明基板にレーザ光を照射して光吸収膜を加熱している。本発明における応力緩和効果は熱処理に類似した効果によりもたらされていると考えられるが、本発明のレーザアニールは通常の熱処理と比較して、膜が加熱されている時間が数十ns以下と極端に短く、かつ光吸収膜の最大加熱温度が千℃相当以上と極端に高いことが特徴である。上記特性により、従来の熱処理では実現できない高い応力緩和効果と生産性を実現することができる。

そして、透明基板はレーザ光を透過し、光吸収膜はレーザ光を吸収するため、十分な強度をもつレーザ光を膜にダメージを与えない程度以下の短い又は膜の熱が透明基板に伝導しない程度の短い時間照射すると、光吸収膜は効率的に加熱されるが、透明基板はほとんど加熱されない。

光吸収膜の厚みは透明基板と比較して十分に小さいため、レーザ光で加熱された光吸収膜は、レーザ光照射終了後に加熱されていない透明基板により速やかに冷却され、光吸収膜を形成した透明基板はほとんど温度が上昇しない。

上記の効果により、オープンやホットプレートのように光吸収膜を形成した透

明基板全体を加熱する従来の熱処理と比較して、加熱、冷却時間を非常に短くすることができ、生産性が格段に向上する。

レーザ光を照射する方法では光吸収膜のみが選択的に加熱され、透明基板はレーザ照射による損傷を受けにくい。したがって、レーザ光の強度を十分に大きくすることができ、光吸収膜を含む回路パターンを形成する膜の圧縮応力を十分に小さくすることができる。また、従来の熱処理と比較して、圧縮応力の改善量が非常に大きく、1000℃以上の加熱、即ち熱処理装置では現実的ではない温度相当の効果が得られる。

上記で説明したように、光吸収膜を形成した透明基板にレーザ光を照射することで、圧縮応力を有する光吸収膜を短時間で熱処理よりも大幅に引っ張り側へシフトさせることができ、要求されているフォトリソの平坦度を短時間で容易に達成することが可能である。

#### 【0015】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においては、透明基板上に少なくとも1層のレーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜を有していることが必要である。つまり、光吸収膜は多層とすることができる。また、レーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜と、レーザ光を吸収する性質を有しない薄膜とを重ねて形成した態様を含む。この場合、レーザ光を吸収する性質を有しない薄膜は、十分に薄いので、レーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜のレーザ照射による加熱を介して間接的に十分に加熱される。この場合、レーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜は、透明基板側又は多層膜の最上層側、あるいは多層膜におけるいずれかの中間層にあれば、レーザ光を吸収することが可能である。

レーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜としては、ハーフトーン型位相シフトマスクにおける光半透過膜、バイナリマスク又はレベソソ型位相シフトマスクにおける遮光膜が挙げられる。すなわち、レーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜は、露光光源がKrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ、F<sub>2</sub>エキシマレーザ等のレーザ光源である場合には、ハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおける光半透過性位相シフト膜、あるいは、フォトリソブランクにお



ける遮光膜として、そのまま単独で機能する。光吸収膜が多層である場合や、光吸収膜とレーザ光を吸収する性質を有しない薄膜とを重ねて形成した態様の場合にあっては、これらの複数の膜がハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおける光半透過性位相シフト膜あるいはフォトマスクブランクにおける遮光膜、すなわち、回路パターン等を形成する膜として機能する。

位相シフトマスクブランクにおける光半透過膜として機能する光吸収膜としては、例えば、窒化もしくは酸化窒化した金属及びシリコン（金属はMo、Ti、V、Zr、Nb、Ta、Wなど）や、金属窒化物、金属等が挙げられる。この場合、光吸収膜は、レーザ照射による加熱を行う際のレーザ光を吸収する機能と、露光光源であるレーザ光をある程度透過させる機能とを有する。位相シフトマスクブランクにおけるレーザ光を吸収する性質を有しない薄膜としては、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{CrO}_x$ 、 $\text{CrF}_x$ 等が挙げられる。

位相シフトマスクブランクに関しては、露光光源であるレーザ光源と同じ波長で、レーザ照射による加熱を行うことが好ましい。しかしながら、一般に、KrF、ArF、 $\text{F}_2$ エキシマレーザは高出力にした場合に光学系のダメージが大きいため、比較的露光光源波長に近いXeClレーザ等の波長（308nm）が現実的な波長である。

フォトマスクブランクにおける遮光膜として機能する光吸収膜としては、例えば、シリコン、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Ta、W、Ru、Rh等が挙げられる。この場合、光吸収膜は、レーザ照射による加熱を行う際のレーザ光を吸収する機能と、露光光源であるレーザ光等を遮光する（レーザ光等に対する十分な光学濃度を有する）機能とを有する。フォトマスクブランクにおけるレーザ光を吸収する性質を有しない薄膜としては、例えば、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{CrO}_x$ 、 $\text{CrF}_x$ 等が挙げられる。

フォトマスクブランクに関しては、露光光源であるレーザ光源と同じ波長で、レーザ照射による加熱を行うことが好ましいが、より高い波長で処理を行うことも可能である。

なお、本発明における光吸収膜としては、エッチングマスク層として用いるための薄膜や、エッチングストッパー層として用いるための薄膜、反射防止膜とし

て用いるための薄膜、その他の目的で用いるための薄膜のうち、レーザ光を吸収する材料のものも該当する。

【 0 0 1 6 】

本発明において、位相シフトマスクブランクに関しては、位相シフトマスクとしての光学特性を満たす光半透過膜を形成した透明基板全体を加熱する従来の熱処理方法では光半透過膜の内部応力の低減効果が不充分である場合に、高出力のレーザ光を短時間照射することによって、光半透過膜を形成した透明基板全体を加熱する従来の熱処理方法に比べ、効率的にかつ大幅に光半透過膜の内部応力の低減を図ることができる。レーザ光の出力は、膜にダメージ及び基板にダメージを与えない範囲内で高出力であることが好ましく、また、照射時間についても高出力とすることで短時間（秒単位）で効果は得られる。このレーザ光の出力は、露光に用いるレーザ光に比べて高いことは言うまでもない。

具体的には、従来の熱処理方法では光半透過膜の内部応力が低減しにくい光半透過膜の内部応力をゼロ又はゼロ付近にすることが実現できる。ここで、従来の熱処理方法では光半透過膜の内部応力が低減しにくい光半透過膜としては、例えば、窒化もしくは酸化窒化した金属及びシリコンや  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と金属窒化物を組み合わせた多層膜等が挙げられる。

本発明では、位相シフトマスクブランクに関しては、レーザ光の波長及び強度を調整することによって、光半透過膜の内部応力の低減を図るとともに、位相シフトマスクとしての光学特性を満たす光半透過膜の光学特性の向上を図ることができる。ここで、光半透過膜の光学特性としては、例えば、露光光に対する所定の透過率及び位相角、検査光に対する所定の透過率、耐薬品性、レーザ照射耐性、等が挙げられる。尚、本発明者の実験によると、レーザ照射により透過率及び位相角の変化は、同レベルの応力改善効果が得られる熱処理を行った場合に比べ少ないことが判明した。従って、レーザ照射によって透過率及び位相角の変動を抑えつつ内部応力のみ向上させることができる。レーザ光の波長に関しては、光半透過膜の膜材料により異なるので一概に言えないが、 $157 \sim 633 \text{ nm}$  の範囲が好ましく、 $248 \sim 308 \text{ nm}$  の範囲がより好ましい。レーザ光の強度に関しても、光半透過膜の膜材料により異なるので一概に言えないが、エネルギー密

度が、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲が好ましく、 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 400\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲がより好ましい。

尚、このようなレーザ照射による加熱は真空中又は不活性ガス中で行うことが好ましい。

#### 【0017】

本発明において、フォトマスクブランクに関しては、フォトマスクとしての光学特性を満たす遮光膜を形成した透明基板全体を加熱する従来の熱処理方法では遮光膜の内部応力の低減効果が不十分である場合に、レーザ光を照射することによって、遮光膜を形成した透明基板全体を加熱する従来の熱処理方法に比べ、遮光膜の内部応力の低減を図ることができる。具体的には、従来の熱処理方法では遮光膜の内部応力が低減しにくい遮光膜の内部応力をゼロ又はゼロ付近にすることが実現できる。ここで、従来の熱処理方法では遮光膜の内部応力が低減しにくい遮光膜としては、例えば、Ta、Si、Nb、Mo、W等が挙げられる。

本発明では、フォトマスクブランクに関しては、レーザ光の波長及び強度を調整することによって、遮光膜の内部応力の低減を図るとともに、フォトマスクとしての光学特性を満たす遮光膜の光学特性の向上を図ることができる。ここで、遮光膜の光学特性としては、例えば、光学濃度、耐薬品性、レーザ照射耐性等が挙げられる。レーザ光の波長に関しては、遮光膜の膜材料により異なるので一概に言えないが、 $157 \sim 633\text{ nm}$ の範囲が好ましく、 $248 \sim 308\text{ nm}$ の範囲がより好ましい。レーザ光の強度に関しても、遮光膜の膜材料により異なるので一概に言えないが、エネルギー密度が、 $50\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲が好ましく、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲がより好ましい。

#### 【0018】

本発明では、光吸収膜が多層である場合、それぞれ最適のレーザ光波長及びレーザ光強度で複数回レーザ照射処理を行うことができる。

#### 【0019】

本発明では、位相シフトマスクブランクに関しては、レーザ光吸収膜を形成した透明基板のレーザ照射後の平坦度が $0.5\text{ ミクロン}$ 以下であることが好ましく

、0.4ミクロン以下、0.3ミクロン以下、0.2ミクロン以下、であることがさらに好ましい。

本発明では、フォトマスクブランクに関しては、レーザ光吸収膜を形成した透明基板のレーザ照射後の平坦度が0.5ミクロン以下であることが好ましく、0.4ミクロン以下、0.3ミクロン以下、0.2ミクロン以下、であることがさらに好ましい。

さらに本発明では、応力改善効果が高く、平坦度改善量（処理前－処理後）が0.3μm以上の応力の改善が非常に短時間（数秒単位）で行うことができる。さらに、熱処理では実現が困難である0.8μm以上の平坦度改善量を短時間で実現することができる。

#### 【0020】

上述した位相シフトマスク及びその製造方法において、透明基板は、使用する露光波長に対して透明な基板であれば特に制限されない。透明基板としては、例えば、石英基板、蛍石、その他各種ガラス基板（例えば、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラス等）の材料からなる硬質基板などが挙げられる。

#### 【0021】

また、ブランク上に形成された膜のパターン形成処理（パターンニング、マスク加工処理）は、一連の周知のリソグラフィ（フォト、電子線）工程（レジスト塗布、露光、現像、エッチング、レジスト剥離、洗浄など）によって行うことができ、特に制限されない。

なお、パターン形成後に上述したレーザ照射処理を行うことも可能である。

#### 【0022】

#### 【実施例】

以下、本発明の実施例についてさらに詳細に説明する。

図1に示すようなDCマグネトロンスパッタリング装置を用いて、種々のフォトマスクブランクを作製した。このDCマグネトロンスパッタ装置は真空槽1を有しており、この真空槽1の内部にマグネトロンカソード2及び基板ホルダ3が配置されている。マグネトロンカソード2にはバックングプレート4に接着され

たスパッタリングターゲット 5 が装着されている。実施例では、バックングプレート 4 に無酸素銅を用い、スパッタリングターゲット 5 とバックングプレート 4 の接着にはインジウムを用いている。バックングプレート 4 は水冷機構により直接または間接的に冷却されている。マグネトロンカソード 2 とバックングプレート 4 及びスパッタリングターゲット 5 は電氣的に結合されている。基板ホルダ 3 には透明基板 6 が装着されている。

真空槽 1 は排気口 7 を介して真空ポンプにより排気されている。真空槽内の雰囲気形成する膜の特性に影響しない真空度まで達した後、ガス導入口 8 からガスを導入し、DC 電源 9 を用いてマグネトロンカソード 2 に負電圧を加え、スパッタリングを行う。DC 電源 9 はアーク検出機能を持ち、スパッタリング中の放電状態を監視できる。真空槽 1 内部の圧力は圧力計 1 0 によって測定されている。

#### 【0023】

実施例 1 では、スパッタリングターゲット 5 として、モリブデン (Mo) とシリコン (Si) との混合ターゲット (Mo : Si = 8 : 92 mol %) を用い、アルゴン (Ar) と窒素 (N<sub>2</sub>) との混合ガス雰囲気 (Ar : N<sub>2</sub> = 10 % : 90 %、圧力 : 1.5 mTorr) 中で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiN) の薄膜 (膜厚約 672 nm) を形成した。

実施例 1 で形成された薄膜は、ArF エキシマレーザの波長 (193 nm) において 5.5 % の透過率と 180° の位相角を有しており、位相シフトマスクブランク用の光半透過膜として最適な光学特性を有している。

#### 【0024】

上記のようにして光半透過膜を形成した透明基板について、図 2 に示すようなレーザアニール装置を用いて真空中でレーザ光照射を行った。

図 2 において、レーザ発振器 11 から発生したレーザ光 12 はラインビーム光学系 13 を経て、光半透過膜を形成した透明基板 14 上において長軸幅が 150 mm、短軸幅が 0.550 mm のラインビームに成形される。実施例 1 ではレーザ光 12 に XeCl エキシマレーザを用いており、その波長は 308 nm、パル

ス周波数は 2 0 0 H z、光半透過膜を形成した透明基板 1 4 上において 1 パルスあたりのエネルギー密度は  $3 0 0 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  である。

光半透過膜を形成した透明基板 1 4 はラインビーム短軸方向への送り機構を有するステージに固定されており、1 パルスのレーザ光照射ごとに、ラインビーム短軸幅より若干短い 0. 0 5 m m の長さで図 2 の 1 5 の方向に移動する。このようにレーザ光照射とステージ移動を繰り返すことで、図 2 の 1 6 の領域に透明基板の薄膜が形成された側の面からレーザ光が照射される。

このとき、光半透過膜を形成した透明基板上においてラインビーム照射のつながりが均一に処理されるように、ステージの移動距離とラインビーム短軸方向の形状を調整することが必要である。また、ラインビーム長軸方向に沿ったレーザビームのエネルギーの均一性及び各パルスのエネルギーが重要である。

#### 【 0 0 2 5 】

実施例 1 で作製した光半透過膜は X e C l レーザの波長である 3 0 8 n m において吸収を有しており、X e C l レーザ光照射により加熱されている。一方、実施例 1 で透明基板として用いた合成石英は X e C l レーザの波長である 3 0 8 n m において吸収を有しないため、X e C l レーザ光照射により加熱されない。また、実施例 1 で用いた透明基板の厚みは 6. 3 5 m m であり、光半透過膜の膜厚より十分大きいいため、レーザ光照射処理後においても、光半透過膜を形成した透明基板の温度はほとんど上昇しなかった。したがって、レーザ光照射処理後の冷却は不要であった。

実施例 1 の透明基板（サイズ 1 5 2 m m × 1 5 2 m m × 6. 3 5 m m）について光半透過膜形成前後の平坦度を測定したところ、光半透過膜形成後の平坦度変化は凸側に 0. 9  $\mu$  m であり、光半透過膜は大きな圧縮応力を有していたが、X e C l レーザ光照射後の光半透過膜形成前の透明基板に対する平坦度変化は凸側に 0. 1  $\mu$  m であり、光半透過膜の圧縮応力が緩和されていた。

尚、透明基板の平坦度は、合成石英基板（サイズ 1 5 2 m m × 1 5 2 m m × 6. 3 5 m m）の基板の端 3 m m を除外した 1 4 6 m m 角の範囲について測定し、基板の平均面からの最高点と最低点における高さの差で定義した。透明基板の平坦度は、干渉計（T R O P E L 社製：FlatMaster200）を用いて測定した。

実施例 1 に用いた透明基板の平坦度は光半透過膜形成前において、 $0.2\ \mu\text{m}$  の凸型形状であったので、光半透過膜を形成した透明基板のレーザ光照射後における平坦度は $0.3\ \mu\text{m}$ であった。

また、アンモニア過水 ( $29\%\text{NH}_3 : 30\%\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 10$  体積比、温度： $25^\circ\text{C}$ ) 中に 120 分間浸漬した前後に  $193\text{nm}$  における位相角を測定したところ、光半透過膜形成後において  $3.8^\circ$  であった位相角変化量が XeCl レーザ照射後は  $2.3^\circ$  に減少していた。

さらに、ArF エキシマレーザを総照射エネルギー  $30\text{kJ}/\text{cm}^2$  照射した前後に  $193\text{nm}$  における透過率変化を測定したところ、光半透過膜形成後において  $0.45\%$  であった透過率変化量が、XeCl レーザ光照射後は  $0.13\%$  に減少していた。

このように、XeCl レーザ光を照射した光半透過膜は内部応力が小さく、優れた耐久性を有していた。また、レーザ照射に要する時間は基板 1 枚当たり 16 秒、雰囲気置換、搬送にかかる時間を 4 分としても基板 10 枚当たり 43 分であり、スループットが格段に高かった。また、レーザ光照射後の光半透過膜の ArF エキシマレーザに対する透過率は  $6\%$  に向上していた。

#### 【0026】

##### 比較例 1

実施例 1 と同様の方法で光半透過膜を形成した透明基板について、縦型炉に基板を 10 枚セットし、 $200^\circ\text{C}$  及び  $400^\circ\text{C}$  で、1~2 時間熱処理を行った。その結果、光半透過膜形成前の透明基板に対する平坦度変化量は凸側にそれぞれ  $0.7\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$  であり内部応力の低減効果は上記実施例より低かった。また、耐薬品性の向上やレーザ照射耐性の向上は不十分であった。さらに、スループットが基板 10 枚当たり 3~4 時間と格段に低かった。

#### 【0027】

##### 比較例 2

実施例 1 と同様の方法で光半透過膜を形成した透明基板について、図 3 に示すようなハロゲンランプアニール装置を用い、真空中で  $400^\circ\text{C}$  での熱処理を 20 分間行った。

比較例 2 の透明基板についてランプアニール処理前後の平坦度を測定したところ、光半透過膜形成後（ランプアニール処理前）の平坦度は凸側に  $1.1 \mu\text{m}$  であり、光半透過膜は大きな圧縮応力を有していたが、ランプアニール後の平坦度は  $0.7 \mu\text{m}$  であり、光半透過膜の圧縮応力が  $0.4 \mu\text{m}$  緩和されていた（ランプアニール処理による平坦度改善量が  $0.4 \mu\text{m}$ ）。さらに熱処理温度を  $200^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$  とした場合について同様にランプアニール処理前後の平坦度の測定を行ったところ、温度に対する基板平坦度改善量は表 1 のようになった。

【0028】

### 比較例 3

実施例 1 と同様の方法で光半透過膜を形成した透明基板について、図 4 に示すようなエキシマ紫外線照射装置（波長  $172 \text{ nm}$ ）にて、窒素雰囲気中 30 分間の光処理を行った。このときの光強度は約  $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$  であった。比較例 3 の透明基板について光処理前後の平坦度を測定したところ、光半透過膜形成後（光処理前）の平坦度は凸側に  $1.1 \mu\text{m}$  であり、光半透過膜は大きな圧縮応力を有していたが、光処理後の平坦度は  $1.1 \mu\text{m}$  であり、光半透過膜の圧縮応力を緩和させることはできなかった。

【0029】

表 1 に上記実施例及び比較例の各処理方法を用いて、厚みが  $6.35 \text{ mm}$ 、一辺の長さが  $152 \text{ mm}$  の正方形である石英基板上に形成した光半透過膜を各種処理方式で処理した場合における、処理温度、処理時間、平坦度改善量（処理前の平坦度－処理後の平坦度）を示す。

【0030】



【表 1】

	処理方式	処理温度	処理時間(開始から100℃冷却まで)	平坦度改善量 (処理前-処理後)
実施例 1	レーザーアニール	室温	1 6 秒	0. 8 $\mu\text{m}$
比較例 1	熱処理	2 0 0℃	3～4時間	0. 2 $\mu\text{m}$
比較例 1	熱処理	4 0 0℃	3～4時間	0. 4 $\mu\text{m}$
比較例 2	ハロゲンランプ	2 0 0℃	2時間	0. 1 $\mu\text{m}$
比較例 2	ハロゲンランプ	4 0 0℃	3時間	0. 4 $\mu\text{m}$
比較例 2	ハロゲンランプ	6 0 0℃	4時間	0. 7 $\mu\text{m}$
比較例 3	エキシマランプ	室温	3 0 分	0. 0 $\mu\text{m}$

## 【0 0 3 1】

上記の結果より、本発明における応力緩和効果は熱処理に類似した効果によりもたらされていると考えられるが、従来の熱処理では実現できない高い応力緩和効果と生産性を実現していることが判る。

## 【0 0 3 2】

## 実施例 2

実施例 2 ではスパッタリングターゲットにシリコンを用い、アルゴンガス雰囲気（圧力 1. 5 m T o r r）中でのスパッタリングにより、透明基板上に Si の薄膜（膜厚 7 0 0 ｎｇストーム）を形成した。

実施例 2 で形成された薄膜は、Ar F エキシマレーザの波長（1 9 3 n m）において光学濃度（O. D.）が 3 以上であり、フォトマスクブランク用の遮光膜として最適な光学特性を有している。

上記のようにして遮光膜を形成した透明基板について、実施例 1 と同様の方法にてレーザ光照射を行った。このとき、遮光膜を形成した透明基板上において、レーザ光のエネルギー密度を 2 0 0 m J / c m<sup>2</sup> に設定した。

実施例 2 の透明基板について実施例 1 と同様な方法を用いて遮光膜形成前後の平坦度を測定したところ、遮光膜形成後の平坦度変化は凸側に 0. 6  $\mu\text{m}$  であり、遮光膜は大きな圧縮応力を有していたが、XeCl レーザ光照射後の遮光膜形成前の透明基板に対する平坦度変化は凹側に 0. 1  $\mu\text{m}$ （凸側に - 0. 1  $\mu\text{m}$ ）であり、遮光膜の圧縮応力が緩和されていた。

実施例 2 に用いた透明基板の平坦度は光半透過膜形成前において、 $0.3 \mu\text{m}$  の凸型形状であったので、光半透過膜を形成した透明基板のレーザ光照射後における平坦度は  $0.2 \mu\text{m}$  であった。

## 【 0 0 3 3 】

## 実施例 3

実施例 3 ではスパッタリングターゲットにシリコンを用い、アルゴンと窒素との混合ガス雰囲気 ( $\text{Ar} : \text{N}_2 = 10 : 90\%$ 、圧力  $1.0 \text{ mTorr}$ ) 中で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたシリコンの薄膜 (膜厚  $298 \text{ ㏐ストロム}$ ) を形成した。続いてターゲットをタンタルに変更し、アルゴンと窒素との混合ガス雰囲気 ( $\text{Ar} : \text{N}_2 = 10 : 90\%$ 、圧力  $1.0 \text{ mTorr}$ ) 中で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたタンタルの薄膜 (膜厚  $52 \text{ ㏐ストロム}$ ) を形成した。続いてスパッタリングターゲットをシリコンに変更し、アルゴンと窒素との混合ガス雰囲気 ( $\text{Ar} : \text{N}_2 = 10 : 90\%$ 、圧力  $1.5 \text{ mTorr}$ ) 中で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたシリコンの薄膜 (膜厚  $52 \text{ ㏐ストロム}$ ) を形成した。続いてターゲットをタンタルに変更し、アルゴンと窒素との混合ガス雰囲気 ( $\text{Ar} : \text{N}_2 = 10 : 90\%$ 、圧力  $1.5 \text{ mTorr}$ ) 中で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたタンタルの薄膜 (膜厚  $52 \text{ ㏐ストロム}$ ) を形成した。実施例 3 の膜構成は米国特許 (USP 5, 939, 227) に準拠している。

実施例 3 で作製された 4 層薄膜は  $\text{ArF}$  エキシマレーザの波長 ( $193 \text{ nm}$ ) において  $6\%$  の透過率と  $180^\circ$  の位相角を有しており、位相シフトマスクブランク用の光半透過膜として最適な光学特性を有している。

## 【 0 0 3 4 】

上記のようにして遮光膜を形成した透明基板について、実施例 1 と同様の方法にてレーザ光照射を行った。このとき、遮光膜を形成した透明基板上において、レーザ光のエネルギー密度を  $350 \text{ mJ/cm}^2$  に設定した。

実施例 3 の透明基板について実施例 1 と同様な方法を用いて遮光膜形成前後の平坦度を測定したところ、光半透過膜形成後の平坦度変化は凸側に  $1.3 \mu\text{m}$  であり、遮光膜は非常に大きな圧縮応力を有していたが、 $\text{XeCl}$  レーザ光照射

後の遮光膜形成前の透明基板に対する平坦度変化は凸側に  $0.2\ \mu\text{m}$  であり、遮光膜の圧縮応力が大きく緩和されていた。

実施例 3 に用いた透明基板の平坦度は光半透過膜形成前において、 $0.2\ \mu\text{m}$  の凸型形状であったので、光半透過膜を形成した透明基板のレーザ光照射後における平坦度は  $0.4\ \mu\text{m}$  であった。また、レーザ光照射後の光半透過膜の ArF エキシマレーザに対する透過率は  $6.6\%$  に向上していた。

#### 【0035】

なお、本発明の効果は上記の実施例に限らず、透明基板上に少なくとも 1 層の光吸収膜を有するマスクブランクの製造方法において有効であることは、効果の発生機構上明らかである。

また、照射するレーザの波長や強度は、光吸収膜の光学特性や必要とする応力改善量により適宜変化させることもできる。

#### 【0036】

##### 【発明の効果】

以上説明したように本発明のマスクブランクの製造方法によれば、応力改善に要する時間が格段に短く、かつ、内部応力の低減効果が大きい。

特に、従来の熱処理方法では膜の内部応力が低減しにくい膜について、膜の内部応力を改善することができ、しかも従来の熱処理と比較して、膜の内部応力の改善量が非常に大きい。

さらに、薄膜の内部応力の低減を図るとともに、薄膜の光学特性の向上を図ることができる。

また、本発明のマスクブランク又はマスクによれば、平坦度が  $0.5\ \mu\text{m}$  以下であるマスクブランク又はマスクを実現できる。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

実施例で使用した DC マグネトロンスパッタリング装置の模式図である。

#### 【図 2】

実施例で使用したレーザアニール装置の模式図である。

#### 【図 3】



比較例で使⽤したハロゲンランプアニール装置の模式図である。

【図 4】

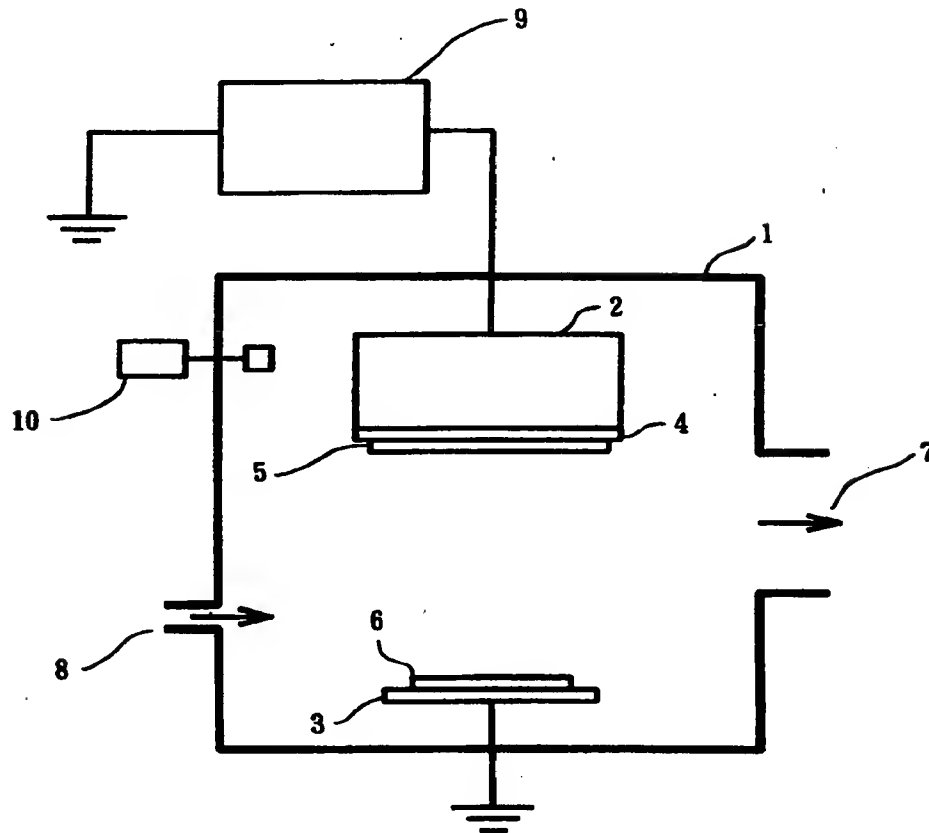
比較例で使⽤したエキシマ紫外線照射装置の模式図である。

【符号の説明】

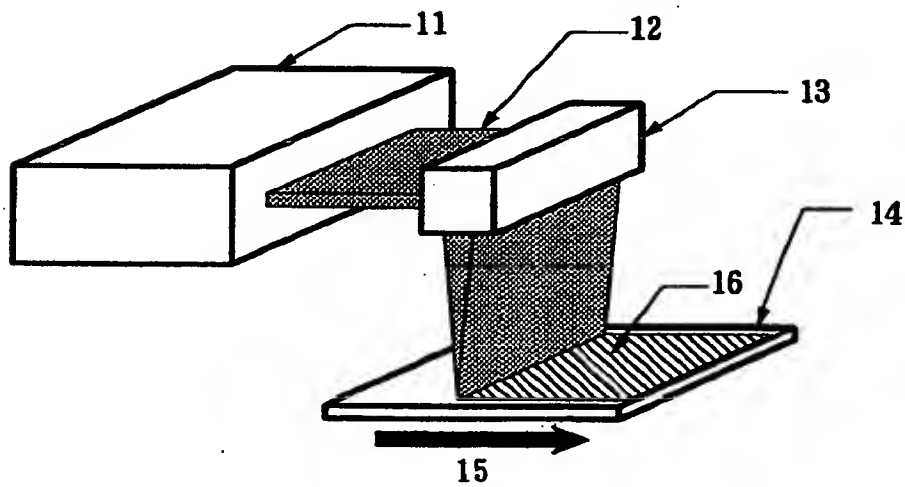
- 1 真空槽
- 2 マグネトロンカソード
- 3 基板ホルダ
- 4 バッキングプレート
- 5 スパッタリングターゲット
- 6 透明基板
- 6 a 透明基板を保持する部分
- 7 排気口
- 8 ガス導入口
- 9 DC電源
- 10 圧力計
- 11 レーザ発振器
- 12 レーザ光
- 13 ラインビーム光学系
- 14 透明基板
- 15 透明基板（ステージ）の移動方向
- 16 レーザ光が照射された領域

【書類名】 図面

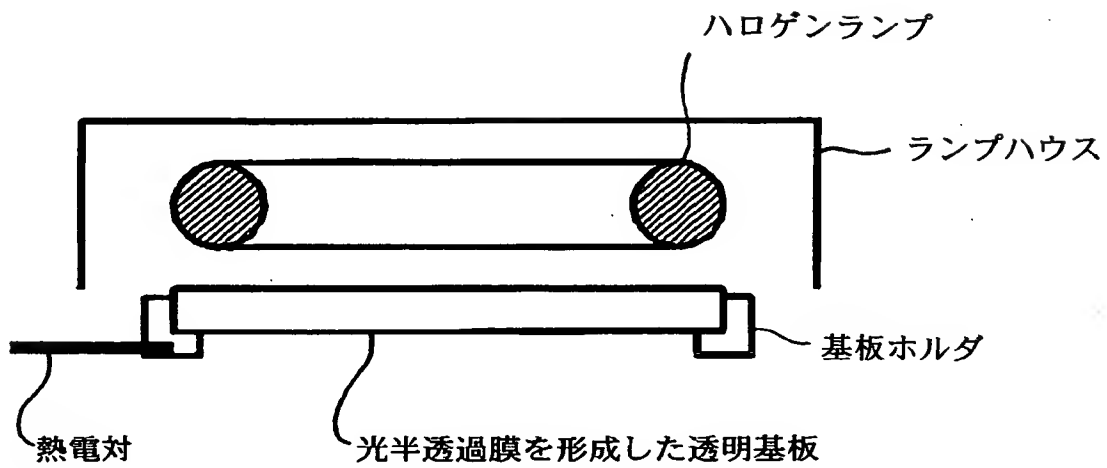
【図 1】



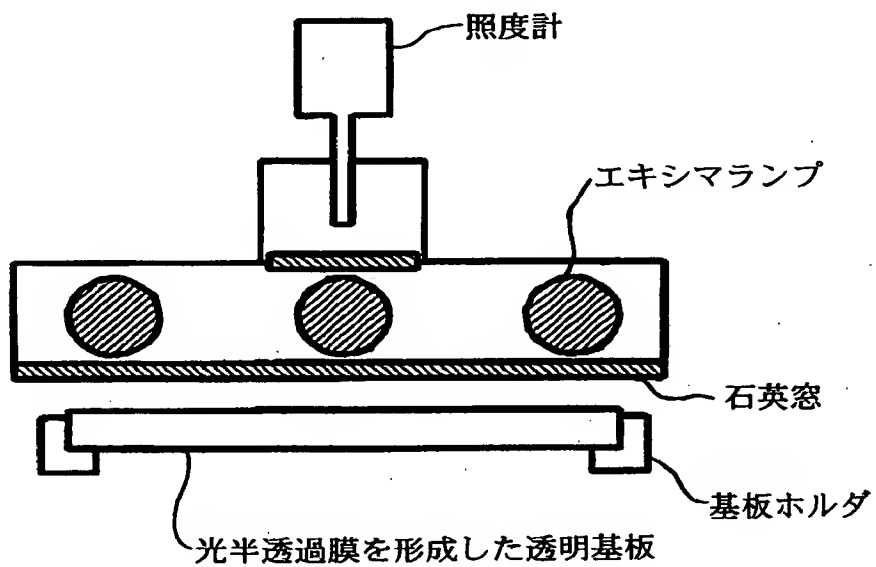
【図 2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の熱処理では実現できない高い応力緩和効果と生産性を実現することができるマスクブランクの製造方法等を提供する。

【解決手段】 マスクブランクの製造方法において、透明基板 1 4 上に少なくとも 1 層のレーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜を形成し、この光吸収膜を形成した透明基板 1 4 に前記光吸収膜が吸収を有する波長のレーザ光 1 2 を照射することを特徴とする。

【選択図】 図 1

特2001-329132

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-329132
受付番号	50101583959
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成13年10月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年10月26日
-------	-------------

次頁無



特2001-329132

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000113263]

1. 変更年月日	1990年 8月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区中落合2丁目7番5号
氏 名	ホーヤ株式会社